

**ZÉOLITHE DE TYPE STRUCTURAL EUO CONTENANT LE STRUCTURANT  
ALKYLQUINUCLIDINIUM, PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION EN TANT  
QUE CATALYSEUR**

**Domaine technique**

La présente invention se rapporte à une nouvelle zéolithe de type structural EUO contenant dans sa porosité intracristalline au moins un cation organique azoté, plus précisément un cation alkylquinuclidinium, et ayant une composition chimique et une proportion d'azote spécifiques. L'invention se rapporte également au procédé de préparation de ladite zéolithe et à l'utilisation de celle-ci comme solide acide dans un procédé de conversion de charges hydrocarbonées.

**10 Art antérieur**

Les zéolithes de type structural EUO sont décrites dans l'art antérieur (W.M. Meier et D.H. Olson, "Atlas of Zeolites Structure types", 5<sup>ème</sup> Edition, 2001) et présente un réseau microporeux monodimensionnel, dont le diamètre des pores est de 4,1 x 5,7 Å (1 Å = 1 Angström = 1.10<sup>-10</sup> m). N.A. Briscoe *et al* ont enseigné que ces canaux monodimensionnels possèdent des poches latérales de profondeur 8,1 Å et de diamètre 6,8 x 5,8 Å (Zeolites, 8, 74, 1988).

Les zéolithes de type structural EUO, répertoriées dans l'Atlas des Zéolithes, comprennent la zéolithe EU-1, la zéolithe TPZ-3 et la zéolithe ZSM-50 et ont généralement la formule suivante sous forme anhydre : 100 XO<sub>2</sub> : 0-10 T<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0-20 R<sub>2/n</sub>O : où R représente un cation de valence n, X représente le silicium et/ou le germanium, T représente au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium, le bore, le titane, le vanadium, le zirconium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le chrome et le manganèse.

25

De manière générale, les méthodes de préparation de zéolithes de type structural EUO comprennent le mélange en milieu aqueux d'au moins une source d'un élément X, d'au moins une source d'un élément T, d'une source d'un métal alcalin et d'un composé organique azoté jouant le rôle de structurant.

30

Les modes de synthèse des zéolithes de type structural EUO diffèrent en particulier par la nature du structurant organique, la proportion d'azote dans la zéolithe brute de synthèse et la composition chimique de la charpente cristalline.

La zéolithe EU-1, décrite par Casci dans la demande de brevet européenne EP-A-0 042 226, est préparée avec les sources X et T (X/T préférentiellement compris entre 5 et 75) en utilisant comme structurant soit le dérivé alkylé d'une polyméthylène  $\alpha$ - $\omega$  diammonium, soit un produit de dégradation dudit dérivé, soit encore des précurseurs dudit dérivé, le structurant se trouvant après synthèse dans la porosité intracristalline de ladite zéolithe (A. Moini et al, Zeolites, 14, 1994).

La zéolithe TPZ-3, décrite dans la demande de brevet européenne EP-A-0 051 318, est préparée avec les sources X et T (X/T compris entre 10 et 125) en utilisant la même famille de structurant que celle employée pour synthétiser la zéolithe EU-1. Il est notamment décrit l'utilisation du composé 1,6-N,N,N,N',N',N'-hexaméthylhexaméthylénediammonium.

La zéolithe ZSM-50, décrite dans les documents EP-A-0 159 845 et US 4,640,829, est préparée avec les sources X et T (X/T supérieur à 50) en utilisant comme structurant le dérivé dibenzylidiméthylammonium (DBDMA), lequel est contenu dans la porosité intracristalline de ladite zéolithe (A. Thangaraj et al, Zeolites, 11, 1991).

La zéolithe de type structural EUO décrite dans la demande de brevet EP-A-1 151 963 présente un rapport X/T compris entre 5 et 50 et un rapport atomique N/T compris entre 0,010 et 0,065.

La zéolithe de type structural EUO décrite par A. Grünwald-Lüke et al (J. Mater. Chem., 1999, 9, 2529-2536) est préparée avec le silicium et le bore en utilisant comme structurant le cation hexylquinuclidinium (HexylQ).

25

Les zéolithes sont très utilisées dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie, comme élément d'un catalyseur dans un procédé de conversion de charges hydrocarbonées, comme adsorbant pour le contrôle de la pollution et comme tamis moléculaire pour la séparation.

30

### Résumé de l'invention

La présente invention est basée sur la découverte d'une nouvelle zéolithe de type structural EUO, comprenant au moins un élément X choisi parmi le silicium et le germanium et au

moins un élément T choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium, le titane, le vanadium, le zirconium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le chrome et le manganèse, ladite zéolithe étant caractérisée en ce qu'elle contient au moins un cation alkylquinuclidinium (alkylQ) dans sa porosité intracristalline et en ce qu'elle présente un rapport atomique N/X supérieur à 5 0,065, N représentant l'élément azote. La zéolithe selon l'invention présente un rapport X/T compris entre 5 et 50, de préférence entre 6 et 40, de manière plus préférée entre 7 et 30. L'invention concerne également le procédé de préparation de ladite zéolithe et l'utilisation de celle-ci comme solide acide dans un procédé de conversion de charges hydrocarbonées, ou comme adsorbant pour le contrôle de la pollution ou comme tamis moléculaire pour la 10 séparation.

#### Intérêt de l'invention

La zéolithe de type structural EUO, contenant sous sa forme brute de synthèse, au moins un 15 cation alkylquinuclidinium dans sa porosité intracristalline, et utilisée ultérieurement comme solide acide dans un catalyseur, en association avec au moins un liant, au moins un métal choisi parmi les éléments du groupe VIII, ledit métal étant déposé de préférence sur le liant, présente des performances catalytiques améliorées en transformation d'hydrocarbures en termes d'activité et de sélectivité, comme par exemple en hydroisomérisation du n-heptane. 20 En particulier, il a été découvert de manière surprenante qu'une zéolithe de type structural EUO contenant, sous sa forme brute de synthèse, au moins un cation alkylquinuclidinium dans sa porosité intracristalline, conduit à un catalyseur plus sélectif et plus actif que ceux à base des zéolithes de type structural EUO connues dans l'état de la technique.

25 La zéolithe de type structural EUO de l'invention présente également un intérêt pour être utilisée comme adsorbant pour la dépollution ou comme tamis moléculaire pour la séparation.

#### Description de l'invention

30 La présente invention se rapporte à une nouvelle zéolithe de type structural EUO, comprenant au moins un élément X choisi parmi le silicium et le germanium et au moins un élément T choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium, le titane, le vanadium, le zirconium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le chrome et le manganèse, ladite zéolithe étant

caractérisée en ce qu'elle contient au moins un cation alkylquinuclidinium dans sa porosité intracristalline et en ce qu'elle présente un rapport atomique N/X supérieur à 0,065, N représentant l'élément azote.

5 La structure de la zéolithe de type structural EUO selon l'invention est identifiée par diffractométrie des rayons X. Sa cristallinité est calculée à partir du diagramme de diffraction par comparaison avec une zéolithe de type structural EUO de référence. La cristallinité correspond au rapport de la surface des pics des solides analysés sur la surface des pics de la zéolithe de type structural EUO de référence, dans le domaine d'angle de diffraction  $2\theta =$

10 8 à 40°. La zéolithe selon la présente invention présente un diagramme de diffraction conforme à celui des zéolithes de type structural EUO et elle présente une cristallinité supérieure à 80 %, de préférence supérieure à 85 % et de manière encore plus préférée supérieure à 90 %.

15 Conformément à l'invention, l'élément X préféré est le silicium et l'élément T préféré est l'aluminium.

La composition chimique de la zéolithe de type structural EUO selon l'invention est déterminée par les techniques classiques d'analyse élémentaire. En particulier, les teneurs 20 en éléments X et T, notamment en silicium et en aluminium, sont déterminées par fluorescence de rayons X. Le rapport X/T, en particulier le rapport Si/Al, de la zéolithe de type structural EUO selon l'invention est compris entre 5 et 50, de préférence entre 6 et 40 et de manière encore plus préférée entre 7 et 30. La teneur en azote est déterminée par détection catharométrique après une combustion et une réduction. Le rapport atomique N/X, 25 de préférence le rapport N/Si, de la zéolithe de type structural EUO de l'invention est strictement supérieur à 0,065, N représentant l'élément azote.

Le cation alkylquinuclidinium jouant le rôle de structurant et présent dans la porosité intracristalline de la zéolithe de type structural EUO selon l'invention est identifié par 30 spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 à l'angle magique sous polarisation croisée. Avantageusement le structurant organique azoté est un dérivé hexylquinuclidinium, c'est-à-dire un composé contenant au moins le cation hexylquinuclidinium. Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du composé organique présent dans la zéolithe de type structural EUO correspond, dans ce cas, à celui du dérivé hexylquinuclidinium.

Le cation alkylquinuclidinium contenu dans la porosité intracristalline de la zéolithe selon l'invention est un cation organique azoté, noté dans la suite de l'exposé de l'invention par alkylQ, et a pour formule  $C_7H_{13}N-R^+$ , où R est l'hydrogène ou un radical alkyle de formule  $C_xH_{2x+1}$ . Avantageusement, le radical R comporte de 1 à 10 atomes de carbone (x = 1 à 10), de manière préférée de 1 à 6 atomes de carbone (x = 1 à 6). De manière encore plus préférée, le radical R comporte six atomes de carbone : le cation alkylquinuclidinium est dans ce cas l'hexylquinuclidinium (hexylQ) de formule  $C_7H_{13}N-C_6H_{13}^+$ .

Un autre objet de l'invention est le procédé de préparation de la zéolithe de type structural EUO selon l'invention. Le procédé de préparation selon l'invention comprend le mélange en milieu aqueux d'au moins une source d'au moins un élément X choisi parmi le silicium et le germanium, d'au moins une source d'au moins un élément T choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium, le titane, le vanadium, le zirconium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le chrome et le manganèse, d'au moins un structurant organique azoté Q choisi parmi les dérivés d'alkylquinuclidinium et les précurseurs correspondants auxdits dérivés. Le mélange est chauffé jusqu'à cristallisation de la zéolithe de type structural EUO. Par dérivé d'alkylquinuclidinium, on entend tout composé comprenant au moins un cation alkylquinuclidinium.

Le structurant organique peut être par exemple un sel d'alkylquinuclidinium, en particulier un halogénure, un hydroxyde, un sulfate, un silicate ou un aluminate d'alkylquinuclidinium.

Les sels d'alkylquinuclidinium peuvent également être obtenus à partir de précurseurs. Des précurseurs particulièrement appropriés sont la quinuclidine et un halogénure d'alkyle ou un alcool primaire. Par exemple, s'agissant de l'hexylquinuclidinium, on utilisera avantageusement comme précurseurs la quinuclidine et l'halogénure d'hexyle ou l'hexanol. Ils peuvent être utilisés tels quels dans le mélange réactionnel ou peuvent être préchauffés ensemble dans le récipient de réaction, de préférence en solution avant l'addition des autres réactifs nécessaires pour la synthèse de la zéolithe de type structural EUO.

Des matériaux zéolithiques S jouant le rôle de germes peuvent être introduits lors du procédé de préparation de l'invention sous plusieurs formes pour favoriser et accélérer la formation de la zéolithe de type structural EUO. Ces germes sont au moins en partie, et

préférentiellement en totalité, de même type structural que la zéolithe EUO de l'invention. Très avantageusement, il s'agit donc de germes d'au moins un matériau zéolithique de type structural EUO. Ces germes comprennent au moins une source d'élément X et au moins une source d'élément T, avec un rapport X/T compris entre 1 et 1000, où X et T sont définis comme précédemment. Avantageusement, les germes de zéolithe présentent une composition chimique proche de celle de la zéolithe de type structural EUO de l'invention à synthétiser, c'est-à-dire que lesdits germes présentent un rapport X/T, de préférence Si/Al, proche de celui de la zéolithe de type structural EUO à synthétiser. De façon très préférée, la zéolithe de l'invention est synthétisée à l'aide de germes zéolithiques comprenant les mêmes éléments X et T. Ces germes peuvent être introduits, après avoir subi au moins l'une des étapes choisie parmi les étapes suivantes : lavage, séchage, calcination et échange ionique. Les germes peuvent également être introduits sous la forme brute de synthèse.

Les matériaux zéolithiques jouant le rôle de germes peuvent être introduits à n'importe quel moment du procédé de préparation de la zéolithe que l'on cherche à synthétiser. Les germes peuvent être introduits en même temps que les sources des éléments X et T, que le structurant organique Q, ou les germes peuvent être introduits en premier dans le mélange aqueux ou encore les germes peuvent être introduits après l'introduction des sources des éléments X et T et du structurant. De préférence, les germes sont introduits après homogénéisation au moins en partie du mélange aqueux contenant les sources des éléments X et T et ledit structurant organique.

La taille des particules de germes zéolithiques pouvant avoir une influence sur le processus de synthèse, il convient de choisir des germes présentant une taille de particules telles que les conditions de synthèse soient optimales. On entend par particule de germes zéolithiques, soit un cristal de zéolithe soit un agrégat de cristaux de zéolithe où un agrégat est un ensemble formé par au moins deux cristaux de zéolithe ayant au moins un point de contact entre eux. Ainsi, au moins la majeure partie, c'est-à-dire au moins 90 % en volume, des particules de germes introduites lors de la préparation de la zéolithe de type structural EUO ont une taille comprise entre 0,001 et 500  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0,005 et 250  $\mu\text{m}$  et de manière encore plus préférée entre 0,005 et 200  $\mu\text{m}$ .

Dans une mise en œuvre particulière, indépendante ou non de la mise en œuvre précédente, il est avantageux d'ajouter au milieu réactionnel au moins un sel de métal alcalin

ou d'ammonium P. On peut citer par exemple des radicaux acides forts tels que du bromure, du chlorure, de l'iodure, du sulfate, du phosphate ou du nitrate, ou des radicaux acides faibles tels que les radicaux acides organiques, par exemple du citrate ou de l'acétate. Ce sel peut accélérer la cristallisation de la zéolithe de type structural EUO à partir du mélange réactionnel.

Dans le procédé de préparation selon l'invention, le mélange réactionnel a la composition suivante, exprimée sous la forme d'oxyde :

XO <sub>2</sub> /T <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol/mol)	10-100
OH <sup>-</sup> /XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,002 à 2,0
Q/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,002 à 2,0
Q/(M <sup>+</sup> + Q) (mol/mol)	0,1 à 1,0
H <sub>2</sub> O/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	1 à 500
P/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0 à 5
S/XO <sub>2</sub> (g/g)	0 à 0,1

10

de manière préférée, le mélange réactionnel a la composition suivante, exprimée sous la forme d'oxydes :

XO <sub>2</sub> /T <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol/mol)	12-80
OH <sup>-</sup> /XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,005 à 1,5
Q/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,005 à 1,5
Q/(M <sup>+</sup> + Q) (mol/mol)	0,2 à 1,0
H <sub>2</sub> O/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	3 à 250
P/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0 à 1
S/XO <sub>2</sub> (g/g)	0,0001 à 0,07

15

et, de manière encore plus préférée, le mélange réactionnel a la composition suivante, exprimée sous la forme d'oxydes :

XO <sub>2</sub> /T <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol/mol)	14-60
OH <sup>-</sup> /XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,01 à 1
Q/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,01 à 1

$Q/(M^+ + Q)$ (mol/mol)	0,3 à 1,0
$H_2O/XO_2$ (mol/mol)	5 à 100
$P/XO_2$ (mol/mol)	0 à 0,25
$S/XO_2$ (g/g)	0,0001 à 0,04

où

X est le silicium et/ou le germanium,

T est au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium, le titane, le vanadium,  
5 le zirconium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le chrome et le manganèse,  
 $M^+$  représente un métal alcalin,  
Q représente le structurant organique ou les précurseurs dudit structurant,  
S représente les germes de zéolithe présents sous la forme brute, séchée, calcinée ou  
échangée,  
10 P représente le sel de métal alcalin ou d'ammonium.

M et/ou Q peuvent être présents sous forme d'hydroxydes ou de sels d'acides inorganiques  
ou organiques à la condition que le critère  $OH^- / XO_2$  soit satisfait.

15 Le métal alcalin ( $M^+$ ) préféré est le sodium. L'élément préféré X est le silicium. L'élément T  
préféré est l'aluminium.  
La source de l'élément X peut être tout composé comprenant l'élément X et pouvant libérer  
cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Avantageusement, lorsque l'élément  
X est le silicium, la source de silicium peut être l'une quelconque de celles dont l'utilisation  
20 est habituellement envisagée pour la synthèse des zéolithes, par exemple la silice solide en  
poudre, l'acide silicique, la silice colloïdale ou la silice en solution. Parmi les silices en  
poudre utilisables, il convient de citer les silices précipitées, spécialement celles obtenues  
par précipitation à partir d'une solution d'un silicate de métal alcalin, comme les "Zeosil" ou  
les "Tixosil", produites par Rhodia, les silices pyrogénées telles que les "Aerosil" produites  
25 par Degussa et les "Cabosil" produites par Cabot et les gels de silice. Des silices colloïdales  
de diverses granulométries peuvent être utilisées, comme celles vendues sous les marques  
déposées "LUDOX" de Dupont, et "SYTON" de Monsanto. Les silices dissoutes utilisables  
sont notamment les verres solubles ou silicates commercialisés contenant : 0,5 à 6,0 et  
spécialement 2,0 à 4,0 moles de  $SiO_2$  par mole d'oxyde de métal alcalin et les silicates

obtenues par dissolution de silice dans un hydroxyde de métal alcalin, un hydroxyde d'ammonium quaternaire ou un mélange de ceux-ci.

La source de l'élément T peut être tout composé comprenant l'élément T et pouvant libérer 5 cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Dans le cas préféré où T est l'aluminium, la source d'aluminium est le plus avantageusement l'aluminate de sodium, mais peut aussi être l'aluminium, un sel d'aluminium, par exemple le chlorure, le nitrate ou le sulfate, un alcoolate d'aluminium ou l'alumine elle-même qui de préférence se trouve sous une forme hydratée ou hydratable comme l'alumine colloïdale, la pseudoboehmite, la 10 boehmite, l'alumine gamma, ou les trihydrates.

On peut utiliser des mélanges des sources citées ci-dessus. Des sources combinées de silicium et d'aluminium peuvent aussi être mises en oeuvre telles que les silice-alumines amorphes ou certaines argiles.

15 Le mélange de réaction est habituellement mis à réagir sous la pression autogène, éventuellement avec apport d'un gaz, par exemple d'azote, à une température comprise entre 85 et 250°C jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux de la zéolithe, ce qui peut durer de 1 minute à plusieurs mois, de préférence de 2 à 30 jours, suivant la composition des réactifs, 20 le mode de chauffage et de mélange, la température de travail et l'agitation. L'agitation est facultative, mais préférable, en particulier parce qu'elle abrège la durée de réaction.

Au terme de la réaction, la phase solide est collectée sur un filtre et lavée. A ce stade là, la zéolithe de type structural EUO obtenue selon le procédé de l'invention est dite brute de 25 synthèse et contient dans sa porosité intracristalline au moins un cation alkylquinuclidinium, de préférence le cation hexylquinuclidinium. La zéolithe est alors prête pour les opérations suivantes comme le séchage, la calcination et l'échange d'ions. Après la réalisation d'une étape finale de calcination, la zéolithe de l'invention, est débarrassée du structurant organique azoté mais son rapport X/T reste inchangé. Il va de soi que, sous forme calcinée, 30 la zéolithe de l'invention ne contient plus d'azote.

Ainsi, afin d'obtenir la forme hydrogène de la zéolithe de type structural EUO, on peut effectuer un échange d'ions avec un acide, spécialement un acide minéral fort comme l'acide chlorhydrique, sulfurique ou nitrique, ou avec un composé tel que le chlorure, le

sulfate ou le nitrate d'ammonium. L'échange d'ions peut être effectué par dilution en une ou plusieurs fois avec la solution d'échange d'ions. La zéolithe peut être calcinée avant ou après l'échange d'ions, ou entre deux étapes d'échange d'ions, de préférence avant l'échange d'ions afin d'éliminer toute substance organique incluse, dans la mesure où 5 l'échange d'ions s'en trouve facilité.

En règle générale, le ou les cations de la zéolithe de type structural EUO, peuvent être remplacés par un ou des cations quelconques de métaux et en particulier ceux des groupes IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB (y compris les terres rares), VIII (y compris les métaux nobles) de 10 même que par le plomb, l'étain et le bismuth (tableau périodique dans "Handbook of Physic and Chemistry", 76ème édition). L'échange est réalisé au moyen de sels hydrosolubles quelconques contenant le cation approprié.

La présente invention concerne l'utilisation de la zéolithe de type structural EUO comme 15 solide acide pour la catalyse dans les domaines du raffinage et de la pétrochimie. par solide acide, on entend que la zéolithe est sous forme hydrogène, c'est-à-dire que la zéolithe brute de synthèse a été calcinée et échangée. La zéolithe de type structural EUO de l'invention est également avantageusement utilisée comme adsorbant pour le contrôle de la pollution ou comme tamis moléculaire pour la séparation.

20

Par exemple, lorsque la zéolithe de type structural EUO est utilisée comme solide acide dans un catalyseur, elle est sous forme calcinée, c'est-à-dire débarrassée du structurant azoté, et peut être associée à une matrice inorganique qui peut être inerte ou catalytiquement active et à une phase métallique. La matrice inorganique peut être présente 25 simplement comme liant pour maintenir ensemble les petites particules de la zéolithe sous les différentes formes connues des catalyseurs (extrudés, pastilles, billes, poudres), ou bien peut être ajoutée comme diluant pour imposer le degré de conversion dans un procédé qui progresserait sinon à une allure trop rapide conduisant à un encrassement du catalyseur en conséquence d'une formation importante de coke. Des matrices inorganiques typiques sont 30 notamment des matières de support pour les catalyseurs comme les différentes formes de silice, d'alumine, les silices-alumine, la magnésie, la zircone, les oxydes de titane, de bore, les phosphates d'aluminium, de titane, de zirconium, les argiles telles que le kaolin, la bentonite, la montmorillonite, la sépiolite, l'attapulgite, la terre à foulon, les matières

poreuses synthétiques comme  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ou toute combinaison de ces composés.

La zéolithe de type structural EUO de l'invention peut aussi être associée à au moins une autre zéolithe et jouer le rôle de phase active principale ou d'additif.

La matrice inorganique peut être un mélange de différents composés, en particulier d'une phase inerte et d'une phase active.

La phase métallique est introduite sur la zéolithe seule, la matrice inorganique seule ou l'ensemble matrice inorganique-zéolithe par échange d'ions ou imprégnation avec des cations ou oxydes choisis parmi les éléments suivants : Cu, Ag, Ga, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, B, Al, Sn, Pb, V, P, Sb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir et tout autre élément de la classification périodique des éléments.

Les compositions catalytiques comportant la zéolithe de type structural EUO de l'invention conviennent de façon générale à la mise en œuvre des principaux procédés de transformation d'hydrocarbures et des réactions de synthèse de composés organiques tels que les éthers.

Les compositions catalytiques comportant la zéolithe de type structural EUO l'invention, trouvent avantageusement leur application dans les réactions d'isomérisation, de transalkylation et de dismutation, d'alkylation et de désalkylation, d'hydratation et de déshydratation, d'oligomérisation et de polymérisation, de cyclisation, d'aromatisation, de craquage et d'hydrocraquage, de reformage, d'hydrogénéation et de déshydrogénéation, d'oxydation, d'halogénéation, de synthèses d'amines, d'hydrodésulfuration et d'hydrodénitrification, d'élimination catalytique des oxydes d'azote, lesdites réactions comprenant des hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés, des hydrocarbures aromatiques, des composés organiques oxygénés et des composés organiques contenant de l'azote et/ou du soufre, ainsi que des composés organiques contenant d'autres groupes fonctionnels.

Lorsque ladite zéolithe EUO est utilisée comme solide acide dans des réactions catalytiques, le catalyseur contient :

- au moins une zéolithe de type structural EUO de l'invention, sous sa forme calcinée, et présentant un rapport X/T compris entre 5 et 50, de préférence entre 6 et 40 et de manière encore plus préférée entre 7 et 30,
- au moins un métal du groupe VIII, choisi de préférence dans le groupe constitué par le palladium et le platine et de manière encore plus préférée le platine,
- au moins un liant, de préférence l'alumine,
- éventuellement au moins un élément appartenant au groupe formé par les éléments des groupes IB, IIB, IIIA, IVA, VIB et VIIIB, choisi dans le groupe formé par l'étain et l'indium,
- éventuellement du soufre.

10

De manière plus précise, le catalyseur comprend généralement par rapport au poids de catalyseur :

- de 1 à 90 % bornes incluses, de préférence de 3 à 75 % bornes incluses et de manière encore plus préférée de 4 à 60 % bornes incluses en poids, d'au moins une zéolithe de type structural EUO de l'invention, sous sa forme calcinée, comprenant au moins un élément X choisi parmi le germanium et le silicium et au moins un élément T choisi dans le groupe formé par l'aluminium, le fer, le gallium, le titane, le vanadium, le zirconium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le chrome et le manganèse, de préférence l'aluminium, dont le rapport atomique X/T est compris entre 5 et 50, de préférence entre 6 et 40 et de manière plus préférée entre 7 et 30, ladite zéolithe se présentant au moins en partie sous forme acide c'est-à-dire sous forme hydrogène H,
- de 0,01 à 10% bornes incluses, de préférence de 0,01 à 2 % bornes incluses et de manière encore plus préférée de 0,05 à 1,0 % bornes incluses en poids, d'au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium et de manière encore plus préférée le platine,
- éventuellement de 0,01 à 10 % bornes incluses, de préférence de 0,01 à 2% bornes incluses et de manière encore plus préférée entre 0,05 et 1,0 % bornes incluses en poids, d'au moins un élément du groupe formé par les groupes IB, IIB, IIIA, IVA, VIB et VIIIB de la classification périodique des éléments, de préférence choisi dans le groupe formé par l'étain et l'indium,
- éventuellement du soufre dont la teneur est telle que le rapport du nombre d'atomes de soufre sur le nombre d'atomes de métal du groupe VIII déposés est compris entre 0,5 et 2 bornes incluses,

- le complément à 100 % en poids d'au moins un liant, de préférence de l'alumine.

Toute méthode de mise en forme convient pour le présent catalyseur. On pourra utiliser, par exemple, le pastillage ou l'extrusion ou la mise sous forme de billes. La mise en forme du 5 catalyseur est généralement telle que le catalyseur est de préférence sous forme d'extrudés ou de billes en vue de son utilisation.

La zéolithe de type structural EUO selon l'invention, est traitée par au moins une étape de calcination, puis soumise à au moins un échange ionique dans au moins une solution de 10  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  de manière à obtenir une zéolithe dont la teneur en élément alcalin résiduel, par exemple le sodium, est plus ou moins importante.

La zéolithe de type structural EUO selon l'invention, sous sa forme calcinée, et comprise 15 dans des compositions catalytiques, est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène ( $\text{H}^+$ ), la teneur en élément alcalin, par exemple le sodium, étant de préférence telle que le rapport atomique M/T est inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,1, de manière encore plus préférée inférieur à 0,02.

20 Le liant (ou matrice) compris dans le catalyseur à base de la zéolithe de type structural EUO consiste généralement en au moins un élément choisi dans le groupe formé par les argiles, la magnésie, les alumines, les silices, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium et les silices alumines. De préférence le liant est une alumine.

25

Les métaux peuvent être introduits soit tous de la même façon soit par des techniques différentes, à tout moment de la préparation, avant ou après mise en forme et dans n'importe quel ordre. De plus, des traitements intermédiaires tels que par exemple une calcination et/ou une réduction peuvent être appliqués entre les dépôts des différents 30 métaux.

La préparation du catalyseur pourra être effectuée par toute méthode connue de l'homme du métier. Au moins un élément du groupe VIII est introduit dans la zéolithe ou sur le liant, de préférence sur le liant avant ou après mise en forme.

Une méthode préférée consiste à réaliser un mélange de la matrice et de la zéolithe suivie d'une mise en forme. La mise en forme est généralement suivie d'une calcination, généralement à une température comprise entre 250°C et 600°C bornes incluses. Au moins 5 un élément du groupe VIII de la classification périodique des éléments est introduit après cette calcination, de préférence par dépôt sélectif sur le liant. Lesdits éléments sont déposés pratiquement à plus de 90 % bornes incluses totalement sur le liant de la manière connue de l'homme du métier par contrôle des paramètres utilisés lors dudit dépôt, comme par exemple la nature du précurseur utilisé pour effectuer ledit dépôt.

10

Au moins un élément du groupe VIII est déposé de manière préférée sur le mélange zéolithe EUO-liant préalablement mis en forme par tout procédé connu de l'homme du métier. Un tel dépôt est par exemple effectué par la technique d'imprégnation à sec, d'imprégnation par excès ou d'échange ionique. Tous les précurseurs conviennent pour le dépôt de ces 15 éléments. De préférence, on mettra en oeuvre un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique et/ou de l'acide hexachloropalladique en présence d'un agent compétiteur, par exemple l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, le métal est pratiquement à plus de 90 % déposé totalement sur le liant et il présente une bonne dispersion et une bonne 20 répartition macroscopique à travers le grain de catalyseur ce qui constitue une méthode préférée de préparation.

Une autre méthode préférée de préparation du catalyseur, utilisée dans la présente invention consiste à malaxer la zéolithe EUO, sous sa forme calcinée, dans un gel humide de matrice (obtenu généralement par mélange d'au moins un acide et d'une poudre de matrice), par exemple l'alumine, pendant une durée nécessaire à l'obtention d'une bonne homogénéité de la pâte ainsi obtenue, soit par exemple pendant une dizaine de minutes, puis à passer la pâte à travers une filière pour former des extrudés. Puis après séchage, par exemple pendant quelques heures à environ 120°C en étuve et après calcination, par exemple pendant deux heures à environ 500°C, au moins un élément, par exemple le platine, est déposé, par exemple par échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique en présence d'un agent compétiteur (par exemple l'acide chlorhydrique), ledit dépôt étant suivi d'une calcination par exemple pendant environ 2 heures à environ 500°C.

Eventuellement, au moins un autre élément choisi dans le groupe formé par les éléments des groupes IB, IIB, IIIA, IVA, VIB et VIIB est ajouté. On peut ajouter les éléments du groupe VIII et des groupes IB, IIB, IIIA, IVA, VIB et VIIB soit séparément à n'importe quelle étape de la préparation dudit catalyseur soit simultanément dans au moins une étape unitaire.

5 Lorsqu'au moins un élément des groupes IB, IIB, IIIA, IVA, VIB et VIIB est ajouté séparément, il est avantageux de l'ajouter préalablement à l'élément du groupe VIII. Toutes les techniques de dépôt connues de l'homme du métier et tous les précurseurs conviennent.

Le platine est généralement introduit dans la matrice sous forme d'acide 10 hexachloroplatinique, mais pour tout métal noble peuvent être également utilisés des composés ammoniaqués avec, dans ce cas, dépôt du métal noble dans la zéolithe, ou peuvent être utilisés des composés tels que, par exemple, le chloroplatinate d'ammonium, le dichlorure de platine dicarbonyle, l'acide hexahydroxyplatinique, le chlorure de palladium ou le nitrate de palladium.

15

Dans le cas du platine, on peut également citer par exemple les sels de platine II tétramines de formule  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$  ; les sels de platine IV hexamines de formule  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{X}_4$  ; les sels de platine IV halogénopentamines de formule  $(\text{PtX}(\text{NH}_3)_5)\text{X}_3$  ; les sels de platine IV tétrahalogénodiamines de formule  $\text{PtX}_4(\text{NH}_3)_2$  ; les complexes de platine avec les 20 halogènes-polycétones et les composés halogénés de formule  $\text{H}(\text{Pt}(\text{acac})_2\text{X})$  ; X étant un halogène choisi dans le groupe formé par le chlore, le fluor, le brome et l'iode, et de préférence X étant le chlore, et acac représentant le groupe  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$  dérivé de l'acétylacétone.

25 L'introduction du métal noble de la famille du platine est de préférence effectuée par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse ou organique de l'un des composés organométalliques cités ci-dessus. Parmi les solvants organiques utilisables, on peut citer les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques contenant de 4 à 12 atomes de carbone, et les composés organiques halogénés ayant par exemple de 1 à 12 atomes de 30 carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane, le toluène et le chloroforme. On peut aussi utiliser les mélanges de solvants.

L'élément additionnel, éventuellement introduit en plus, choisi dans le groupe formé par les éléments des groupes IB, IIB, IIIA, IVA, VIB et VIIB, peut être introduit par l'intermédiaire de

composés tels que par exemple les chlorures, les bromures et les nitrates, les alkyles d'éléments des groupes IB, IIB, IIIA, IVA, VIB et VIIIB, soit par exemple l'étain et l'indium, les alkyl étain, le nitrate et le chlorure d'indium.

5 Cet élément peut également être introduit sous la forme d'au moins un composé organique choisi dans le groupe constitué par les complexes dudit élément, en particulier les complexes polycétoniques du métal et les hydrocarbylmétaux tels que les alkyles, les cycloalkyles, les aryles, les alkylaryles métaux. Dans ce dernier cas, l'introduction du métal est avantageusement effectuée à l'aide d'une solution du composé organométallique dudit 10 métal dans un solvant organique. On peut également employer des composés organohalogénés du métal. Comme composés du métal, on peut citer en particulier le tétrabutylétain dans le cas de l'étain, et le triphénylindium dans le cas de l'indium. Le solvant d'imprégnation est choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures paraffiniques, naphténiques ou aromatiques contenant de 4 à 12 atomes de carbone par molécule et les 15 composés organiques halogénés contenant de 1 à 12 atomes de carbone par molécule. On peut citer par exemple le n-heptane, le méthylcyclohexane et le chloroforme. On peut aussi utiliser des mélanges des solvants définis ci-dessus.

Le métal additionnel peut être éventuellement introduit à tout moment de la préparation, de 20 préférence préalablement au dépôt d'un ou plusieurs métaux du groupe VIII. Si ce métal est introduit avant le métal noble, le composé du métal utilisé est généralement choisi dans le groupe constitué par l'halogénure, le nitrate, l'acétate, le tartrate, le carbonate et l'oxalate du métal. L'introduction est alors avantageusement effectuée en solution aqueuse. Mais il peut également être introduit à l'aide d'une solution d'un composé organométallique du métal par 25 exemple le tétrabutylétain. Dans ce cas, avant de procéder à l'introduction d'au moins un métal noble, on procède à une calcination sous air.

La préparation du catalyseur comprend généralement une calcination, habituellement à une température comprise entre environ 250°C et 600°C bornes incluses, pour une durée 30 d'environ 0,5 à 10 heures, de préférence précédée d'un séchage, par exemple à l'étuve, à une température comprise entre la température ambiante et 250°C, de préférence entre 40 et 200°C. Ladite étape de séchage est de préférence menée pendant la montée en température nécessaire pour effectuer ladite calcination.

Dans le cas où le catalyseur de la présente invention contient du soufre, le soufre est introduit sur le catalyseur mis en forme, calciné, contenant le ou les métaux cités précédemment, soit *in-situ* avant la réaction catalytique, soit *ex-situ*. La sulfuration éventuelle intervient après la réduction. Dans le cas d'une sulfuration *in situ*, la réduction, si 5 le catalyseur n'a pas été préalablement réduit, intervient avant la sulfuration. Dans le cas d'une sulfuration *ex-situ*, on effectue la réduction puis la sulfuration. La sulfuration s'effectue en présence d'hydrogène en utilisant tout agent sulfurant bien connu de l'homme de métier, tel que par exemple le sulfure de diméthyle ou le sulfure d'hydrogène. Par exemple, le catalyseur est traité avec une charge contenant du sulfure de diméthyle en présence 10 d'hydrogène, avec une concentration telle que le rapport atomique soufre/métal soit de 1,5. Le catalyseur est ensuite maintenu pendant environ 3 heures à environ 400°C sous débit d'hydrogène avant l'injection de la charge.

La zéolithe de type structural EUO selon l'invention est très avantageusement utilisée 15 comme solide acide dans une réaction d'hydroisomérisation du n-heptane après calcination de ladite zéolithe. Ladite réaction mise en œuvre, en présence d'hydrogène, est généralement réalisée selon les conditions opératoires suivantes :

- une température comprise entre 150°C et 500°C bornes incluses,
- un rapport molaire du nombre de moles d'hydrogène sur le nombre de moles 20 d'hydrocarbures entre 0,1 et 3,
- une pression totale comprise entre 0,1 et 4 MPa bornes incluses,
- une vitesse spatiale d'alimentation, exprimée en kilogramme de charge introduite par kilogramme de catalyseur et par heure, comprise entre 0,5 et 2 h<sup>-1</sup> bornes incluses.

25 L'invention est illustrée par les exemples suivants.

EXAMPLE 1 (comparatif) : Zéolithe de type structural EUO contenant les éléments Si et Al, de rapport Si/Al égal à 25,0, synthétisée avec le cation hexaméthylammonium comme structurant organique.

30

La zéolithe de type structural EUO contenant les éléments Si et Al, de rapport Si/Al égal à 25,0 est synthétisée avec le bromure d'hexaméthonium (HM, 1,6 triméthylammonium-hexane) selon les conditions décrites par J.L. Casci *et al* dans l'exemple 3 du brevet EP-A- 0 042 226.

Les résultats de diffraction des rayons X et d'analyse chimique sont reportés dans le tableau 1. Le solide obtenu est une zéolithe EUO pure, de cristallinité de référence (100 %), de rapport Si/Al de 25,0.

5

Tableau 1 : caractéristiques du solide obtenu

Diffraction des rayons X	
Identification de phase	EUO
Cristallinité (%)	100 (référence)
Analyses chimiques	
SiO <sub>2</sub> (% poids)	81,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% poids)	2,75
Na <sub>2</sub> O (% poids)	0,47
N (% poids)	1,40
PAF (% poids)	15,0
Si/Al (mol/mol)	25,0

PAF = perte au feu

Cette zéolithe, contenant les éléments Si et Al, de rapport Si/Al de 25,0, préparée avec HM 10 selon l'art antérieur, correspond à la zéolithe EU-1. Elle sert de germes pour la synthèse de la zéolithe de type structural EUO selon l'invention.

**EXEMPLE 2 (comparatif) :** Zéolithe de type structural EUO contenant les éléments Si et Al, de rapport Si/Al égal à 26,0, synthétisée avec les précurseurs du cation 15 dibenzylidiméthylammonium comme structurant organique.

La zéolithe de type structural EUO contenant les éléments Si et Al, de rapport Si/Al égal à 26,0 est synthétisée avec les précurseurs du chlorure de dibenzylidiméthylammonium (DBDMA), à savoir la benzylidiméthylamine (BDMA) et le chlorure de benzyle (BCl) selon les 20 conditions décrites par L. Rouleau *et al* dans l'exemple 3 de la demande de brevet EP-A-1 151 963.

Les résultats de diffraction des rayons X et d'analyse chimique sont reportés dans le tableau 2. Le solide obtenu est une zéolithe de type structural EUO pure, de cristallinité de 100 %

par rapport à la référence (zéolithe obtenue dans l'exemple 1), contenant les éléments Si et Al, de rapport Si/Al de 26,0 et contenant le cation DBDMA dans sa porosité intracristalline.

Tableau 2 : caractéristiques du solide obtenu

Diffraction des rayons X	
Identification de phase	EVO
Cristallinité (%)	100
Analyses chimiques (teneurs en poids)	
SiO <sub>2</sub> (% poids)	82,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% poids)	2,69
Na <sub>2</sub> O (% poids)	0,54
N (% poids)	0,59
PAF (% poids)	14,3
N/Si (mol/mol)	0,031
Si/Al (mol/mol)	26,0
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 à l'angle magique sous polarisation croisée	
Identification du composé organique inclus dans la zéolithe	DBDMA

5 PAF = perte au feu

EXEMPLE 3 (comparatif) : Zéolithe de type structural EUO contenant les éléments Si et B, de rapport Si/B égal à 11,7, synthétisée avec les précurseurs du cation hexylquinuclidinium comme structurant organique.

10

La zéolithe EUO contenant les éléments Si et B, de rapport Si/B égal à 11,7, est synthétisée avec les précurseurs du bromure d'hexylquinuclidinium (HexylIQ), à savoir la quinuclidine (Q) et le bromure d'hexyle (HexylBr), selon les conditions décrites par Grünwald-Lüke *et al* dans la revue J. Mat. Chem, 1999 , 9, 2529-2536.

15

Le tétraméthoxysilane (Sigma-Aldrich) est hydrolysé dans l'eau. A cette solution est ajouté l'hydroxyde d'hexylquinuclidinium, préparé par réaction de la quinuclidine (Sigma-Aldrich) avec l'iodure d'hexyle (Sigma-Aldrich) dans l'éthanol à température ambiante puis échange

ionique avec un échangeur anionique, puis l'acide borique (Sigma-Aldrich). On fait réagir le mélange résultant dans un autoclave de 125 ml sous agitation pendant 63 jours à 180°C sous pression autogène. Après refroidissement, on filtre le produit et on le lave avec 100 ml d'eau déminéralisée puis on le sèche en étuve ventilée à 120°C. Les conditions de synthèse 5 sont définies dans le tableau 3.

Tableau 3 : conditions de synthèse.

Formulation du gel	
SiO <sub>2</sub> (mol)	60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	39
HexylIQOH (mol)	60
H <sub>2</sub> O (mol)	12600
CH <sub>3</sub> OH (mol)	120
Conditions de cristallisation	
Température (°C)	180
Durée (jours)	63

HexylIQOH = hydroxyde d'hexylquinuclidinium

10 Les résultats de diffraction des rayons X et d'analyse chimique sont reportés dans le tableau 4. Le solide obtenu est une zéolithe de type structural EUO pure, de cristallinité de 95 % par rapport à la référence (zéolithe obtenue dans l'exemple 1), contenant les éléments Si et B, de rapport Si/B de 11,7.

15 Tableau 4 : caractéristiques du solide obtenu

Diffraction des rayons X	
Identification de phase	EUO
Cristallinité (%)	95
Analyses chimiques	
SiO <sub>2</sub> (% poids)	71,2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% poids)	3,6
N (% poids)	1,49
PAF (% poids)	25,2
Si/B (mol/mol)	11,7

PAF = perte au feu

EXEMPLE 4 (invention) : zéolithe de type structural EUO contenant les éléments Si et Al, de rapport Si/Al égal à 11,7, synthétisée avec les précurseurs du bromure d'hexylquinuclidinium comme structurant organique.

5

Les conditions de synthèse sont définies dans le tableau 5.

On prépare la solution A composée de silicium et des précurseurs de structurant en diluant 1,95 g de quinuclidine (Sigma-Aldrich) et 2,899 g de bromure d'hexyl (Sigma-Aldrich) dans 10 46,895 g d'eau puis en ajoutant 15,814 g de sol de silice colloïdale (Ludox HS40, Dupont, 40 % SiO<sub>2</sub>). On dissout ensuite 0,204 g d'hydroxyde de sodium solide (Prolabo) et 0,974 g d'aluminate de sodium solide (Prolabo, 46 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 33 % Na<sub>2</sub>O) dans 15,632 g d'eau pour former la solution B. On ajoute la solution B dans la solution A sous agitation puis 22,673 g d'eau. On mélange jusqu'à homogénéisation. On ajoute finalement 0,633 g de germes de 15 zéolithe de type structural EUO, post synthèse, contenant les éléments Si, Al, le sodium et le cation hexaméthonium, préparée selon les conditions de l'art antérieur (solide ayant été obtenu dans l'exemple 1). On fait réagir le mélange résultant dans un autoclave de 125 ml sous agitation pendant 25 jours à 180°C sous pression autogène. Après refroidissement, on filtre le produit et on le lave avec 100 ml d'eau déminéralisée puis on le sèche en étuve 20 ventilée à 120°C.

Tableau 5 : conditions de synthèse

Formulation du gel	
SiO <sub>2</sub> (mol)	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)	2,5
Na <sub>2</sub> O (mol)	5
Quinuclidine (mol)	10
HexylBr (mol)	10
H <sub>2</sub> O (mol)	3000
EUO/SiO <sub>2</sub> (g/g)	0,10
Conditions de cristallisation	
Température (°C)	180
Durée (jour)	25

HexylBr = bromure d'hexyle

Les résultats de diffraction des rayons X, d'analyse chimique et de spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du carbone 13 à l'angle magique sous polarisation croisée sont reportés dans le tableau 6. Cette synthèse conduit à la zéolithe de type structural EUO 5 pure, de cristallinité de 95 % par rapport à la référence (zéolithe obtenue dans l'exemple 1), de rapport Si/Al de 11,7 et contenant le cation hexylquinuclidinium dans sa porosité intracristalline.

Tableau 6 : caractéristiques du solide obtenu

Diffraction des rayons X	
Identification de phase	EUO
Cristallinité (%)	95
analyses chimiques	
SiO <sub>2</sub> (% poids)	69,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% poids)	5,1
Na <sub>2</sub> O (% poids)	0,59
N (% poids)	1,46
PAF (% poids)	24,7
N/Si (mol/mol)	0,089
Si/Al (mol/mol)	11,7
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 à l'angle magique sous polarisation croisée (déplacements chimiques)	
Identification du composé organique inclus dans la zéolithe	hexylquinuclidinium

10

Cette zéolithe brute de synthèse de type structural EUO, contenant les éléments Si et Al, le cation hexylquinuclidinium, et présentant un rapport Si/Al de 11,7 illustre la présente invention.

15

EXAMPLE 5 (invention) : Zéolithe de type structural EUO contenant les éléments Si et Al, de rapport Si/Al égal à 27,2 synthétisée avec les précurseurs du bromure d'hexylquinuclidinium comme structurant organique.

Les conditions de synthèse sont définies dans le tableau 7.

On prépare la solution A composée de silicium et des précurseurs de structurant en diluant 1,95 g de quinuclidine (Sigma-Aldrich) et 2,899 g de bromure d'hexyl (Sigma-Aldrich) dans 5 46,895 g d'eau puis en ajoutant 15,814 g de sol de silice colloïdale (Ludox HS40, Dupont, 40 %  $\text{SiO}_2$ ). On dissout ensuite 0,430 g d'hydroxyde de sodium solide (Prolabo) et 0,430 g d'aluminate de sodium solide (Prolabo, 46 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 33 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) dans 15,632 g d'eau pour former la solution B. On ajoute la solution B dans la solution A sous agitation puis 22,673 g 10 d'eau. On mélange jusqu'à homogénéisation. On ajoute finalement 0,633 g de germes de zéolithe EUO, post synthèse, contenant le sodium et le cation hexaméthonium, préparée selon les conditions de l'art antérieur (exemple 1). On fait réagir le mélange résultant dans un autoclave de 125 ml sous agitation pendant 10 jours à 180°C sous pression autogène. Après refroidissement, on filtre le produit et on le lave avec 100 ml d'eau déminéralisée puis on le sèche en étuve ventilée à 120°C.

15

Tableau 7 : conditions de synthèse

Formulation du gel	
$\text{SiO}_2$ (mol)	60
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol)	1,1
$\text{Na}_2\text{O}$ (mol)	5
Quinuclidine (mol)	10
HexylBr (mol)	10
$\text{H}_2\text{O}$ (mol)	3000
EUO/ $\text{SiO}_2$ (g/g)	0,10
Conditions de cristallisation	
Température (°C)	180
durée (jour)	10

HexylBr = bromure d'hexyle

Les résultats de diffraction des rayons X, d'analyse chimique sont reportés dans le tableau 20 8. Cette synthèse conduit à la zéolithe EUO pure, de cristallinité de 90 % par rapport à la référence (solide de l'exemple 1 ayant été utilisé en tant que germes), de rapport Si/Al de 27,2 et contenant le cation hexylquinuclidinium dans sa porosité intracristalline.

Tableau 8 : caractéristiques du solide obtenu

Diffraction des rayons X	
Identification de phase	EUO
Cristallinité (%)	90
Analyses chimiques	
SiO <sub>2</sub> (% poids)	71,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% poids)	2,24
Na <sub>2</sub> O (% poids)	0,61
N (% poids)	1,50
PAF (% poids)	25,4
N/Si (mol/mol)	0,089
Si/Al (mol/mol)	27,2

5 Cette zéolithe brute de synthèse de type structural EUO, contenant les éléments Si et Al, le cation hexylquinuclidinium, et présentant un rapport Si/Al de 27,2 illustre la présente invention.

10 EXEMPLE 6 : préparation de catalyseurs avec les zéolithes de type structural EUO synthétisées dans le système Si-Al, avec HM, DBDMA et l'hexylquinuclidinium, et évaluation catalytique.

15 Les matières premières utilisées dans cet exemple sont les zéolithes de type structural EUO brutes de synthèse dans le système Si-Al de l'exemple 1 comprenant de l'hexaméthonium (HM) et de rapport atomique Si/Al global égal à 25,0, de l'exemple 2 comprenant du dibenzylidiméthylammonium (DBDMA) et de rapport atomique Si/Al global égal à 26,0 et de l'exemple 5 comprenant de l'hexylquinuclidinium (HexylQ) et de rapport atomique Si/Al global égal à 27,2.

20 Ces zéolithes de type structural EUO subissent tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air durant 6 heures. Puis les solides obtenus sont soumis à trois échanges ioniques dans une solution de nitrate d'ammonium NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 10 N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange. Entre chaque échange, les zéolithes sont séchées une nuit dans une étuve à 100°C.

A l'issue de ces traitements, les zéolithes de type structural EUO sous forme  $\text{NH}_4$  ont un rapport Si/Al atomique global égal à respectivement 25,2, 26,1 et 27,3 et une teneur pondérale en sodium par rapport au poids de la zéolithe respectivement de 38, 37 et 34  
5 ppm.

Sur les zéolithes précédemment obtenues, 1 % poids de platine est déposé par imprégnation à sec en utilisant comme précurseur une solution aqueuse du composé platine tétramine  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , suivie d'une calcination sous air à 450°C et d'une réduction à 500°C  
10 sous hydrogène pur.

Les catalyseurs bifonctionnels obtenus sont testés en hydroconversion du n-heptane (hydroisomérisation) dans les conditions suivantes: rapport molaire  $\text{H}_2/\text{n-heptane} = 2$ , pression totale de 1 bar, pph (débit de n-heptane en gramme par gramme de catalyseur et  
15 par heure) de 1.

Les résultats obtenus sur les trois catalyseurs sont détaillés au tableau 9 :

Tableau 9 : évaluation catalytique

Nature des éléments de la zéolithe et rapport atomique	Si / Al 25,0 (comp.)	Si / Al 26,0 (comp.)	Si / Al 27,2 (invention)
Structurant organique utilisé pour la synthèse de la zéolithe	HM	DBDMA	HexylQ
Température nécessaire pour obtenir 80% de conversion du n-heptane (°C)	230	230	230
Sélectivité en isomères C7 à 80% de conversion du n-heptane (%)	63	61	68
Sélectivité craquage (C1-C6) à 80% de conversion du n-heptane (%)	37	39	32

Les trois catalyseurs zéolithiques présentent la même activité (même température pour atteindre 80% de conversion du n-heptane). Cependant le catalyseur contenant la zéolithe de type structural EUO selon l'invention, synthétisée avec le structurant organique

hexylquinuclidinium (HexylQ), permet d'obtenir un catalyseur plus sélectif (moins de perte par craquage).

5 EXEMPLE 7 : préparation de catalyseurs avec les zéolithes de type structural EUO synthétisées avec l'hexylquinuclidinium, dans le système Si-Al ou Si-B.

Les matières premières utilisées dans cet exemple sont la zéolithe de type structural EUO brute de synthèse de l'exemple 3 comprenant de l'hexylquinuclidinium (HexylQ) et une charpente composée de silicium et de bore avec un rapport atomique global Si/B de 11,7, et 10 la zéolithe de type structural EUO brute de synthèse de l'exemple 4 comprenant de l'hexylquinuclidinium (HexylQ) et une charpente composée de silicium et d'aluminium avec un rapport atomique global Si/Al de 11,7 également.

15 Ces zéolithes de type structural EUO subissent tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air durant 6 heures. Puis les solides obtenus sont soumis à trois échanges ioniques dans une solution de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange. Entre chaque échange, les zéolithes sont séchées une nuit dans une étuve à 100°C.

20 A l'issue de ces traitements, les zéolithes de type structural EUO sous forme  $\text{NH}_4$  sont caractérisées, pour la zéolithe contenant du silicium et du bore par un rapport Si/B atomique global égal à 12,5, et pour la zéolithe contenant du silicium et de l'aluminium par un rapport Si/Al atomique global égal à 12,3 et une teneur pondérale en sodium par rapport au poids de la zéolithe égal à 45 ppm.

25

Sur les zéolithes précédemment obtenues, 1 % poids de platine est déposé par imprégnation à sec en utilisant comme précurseur une solution aqueuse du composé platine tétramine  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , suivie d'une calcination sous air à 450°C et d'une réduction à 500°C sous hydrogène pur.

30

Les catalyseurs bifonctionnels obtenus sont testés en hydroconversion (hydroisomérisation) du n-heptane dans les conditions suivantes: rapport molaire  $\text{H}_2/\text{n-heptane} = 2$ , pression totale de 1 bar, pph (débit de n-heptane en gramme par gramme de catalyseur et par heure) de 1.

A l'issue de ces traitements, les zéolithes de type structural EUO sous forme NH<sub>4</sub> ont un rapport Si/Al atomique global égal à respectivement 25,2, 26,1 et 27,3 et une teneur pondérale en sodium par rapport au poids de la zéolithe respectivement de 38, 37 et 34 ppm.

Sur les zéolithes précédemment obtenues, 1 % poids de platine est déposé par imprégnation à sec en utilisant comme précurseur une solution aqueuse du composé platine tétramine Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, suivie d'une calcination sous air à 450°C et d'une réduction à 500°C sous hydrogène pur.

Les catalyseurs bifonctionnels obtenus sont testés en hydroconversion du n-heptane (hydroisomérisation) dans les conditions suivantes: rapport molaire H<sub>2</sub>/n-heptane = 2, pression totale de 1 bar, pph (débit de n-heptane en gramme par gramme de catalyseur et par heure) de 1.

Les résultats obtenus sur les trois catalyseurs sont détaillés au tableau 9 :

Tableau 9 : évaluation catalytique

Nature des éléments de la zéolithe et rapport atomique	Si / Al 25,0 (comp.)	Si / Al 26,0 (comp.)	Si / Al 27,2 (invention)
Structurant organique utilisé pour la synthèse de la zéolithe	HM	DBDMA	HexylQ
Température nécessaire pour obtenir 80% de conversion du n-heptane (°C)	230	230	230
Sélectivité en isomères C7 à 80% de conversion du n-heptane (%)	63	61	68
Sélectivité craquage (C1-C6) à 80% de conversion du n-heptane (%)	37	39	32

Les trois catalyseurs zéolithiques présentent la même activité (même température pour atteindre 80% de conversion du n-heptane). Cependant le catalyseur contenant la zéolithe de type structural EUO selon l'invention, synthétisée avec le structurant organique

hexylquinuclidinium (HexylQ), permet d'obtenir un catalyseur plus sélectif (moins de perte par craquage).

EXEMPLE 7 : préparation de catalyseurs avec les zéolithes de type structural EUO

5 synthétisées avec l'hexylquinuclidinium, dans le système Si-Al ou Si-B.

Les matières premières utilisées dans cet exemple sont la zéolithe de type structural EUO brute de synthèse de l'exemple 3 comprenant de l'hexylquinuclidinium (HexylQ) et une charpente composée de silicium et de bore avec un rapport atomique global Si/B de 11,7, et 10 la zéolithe de type structural EUO brute de synthèse de l'exemple 4 comprenant de l'hexylquinuclidinium (HexylQ) et une charpente composée de silicium et d'aluminium avec un rapport atomique global Si/Al de 11,7 également.

Ces zéolithes de type structural EUO subissent tout d'abord une calcination dite sèche à 15 550°C sous flux d'air durant 6 heures. Puis les solides obtenus sont soumis à trois échanges ioniques dans une solution de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  10 N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange. Entre chaque échange, les zéolithes sont séchées une nuit dans une étuve à 100°C.

20 A l'issue de ces traitements, les zéolithes de type structural EUO sous forme  $\text{NH}_4$  sont caractérisées, pour la zéolithe contenant du silicium et du bore par un rapport Si/B atomique global égal à 12,5, et pour la zéolithe contenant du silicium et de l'aluminium par un rapport Si/Al atomique global égal à 12,3 et une teneur pondérale en sodium par rapport au poids de la zéolithe égal à 45 ppm.

25

Sur les zéolithes précédemment obtenues, 1 % poids de platine est déposé par imprégnation à sec en utilisant comme précurseur une solution aqueuse du composé platine tétramine  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , suivie d'une calcination sous air à 450°C et d'une réduction à 500°C sous hydrogène pur.

30

Les catalyseurs bifonctionnels obtenus sont testés en hydroconversion (hydroisomérisation) du n-heptane dans les conditions suivantes: rapport molaire  $\text{H}_2/\text{n-heptane} = 2$ , pression totale de 1 bar, pph (débit de n-heptane en gramme par gramme de catalyseur et par heure) de 1.

Les résultats obtenus sur les trois catalyseurs sont détaillés au tableau 10 :

Tableau 10 : évaluation catalytique

Nature des éléments de la zéolithe et rapport atomique	Si-Al 12,3 (invention)	Si-B 12,5 (comparatif)
Structurant organique utilisé pour la synthèse de la zéolithe	HexylQ	HexylQ
Temp. nécessaire pour obtenir 80% de conversion du n-heptane (°C)	210	300
Sélectivité en isomères C7 à 80% de conversion du n-heptane	78	55
Sélectivité craquage (C1-C6) à 80% de conversion du n-heptane	22	45

5

Le catalyseur contenant la zéolithe de type structural EUO dans le système Si-B est beaucoup moins actif que celui contenant la zéolithe selon l'invention, synthétisée dans le système Si-Al (température nécessaire pour obtenir 80% de conversion du n-heptane plus élevée), et également beaucoup moins sélectif (forte sélectivité en craquage).

10

## REVENDICATIONS

1. Zéolithe de type structural EUO comprenant au moins un élément X choisi parmi le silicium et le germanium et au moins un élément T choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium, le titane, le vanadium, le zirconium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le chrome et le manganèse caractérisée en ce qu'elle contient au moins un cation alkylquinuclidinium dans sa porosité intracristalline et en ce qu'elle présente un rapport atomique N/X supérieur à 0,065, N représentant l'élément azote.
- 10 2. Zéolithe selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle présente un rapport X/T compris entre 5 et 50.
3. Zéolithe selon la revendication 2 caractérisée en ce qu'elle présente un rapport X/T compris entre 6 et 40.
- 15 4. Zéolithe selon la revendication 3 caractérisée en ce qu'elle présente un rapport X/T compris entre 7 et 30.
5. Zéolithe selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'élément X est le silicium et l'élément T est l'aluminium.
- 20 6. Zéolithe selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le cation alkylquinuclidinium est l'hexylquinuclidinium de formule  $C_7H_{13}N-C_6H_{13}^+$ .
- 25 7. Procédé de préparation d'une zéolithe de type structural EUO selon l'une des revendications 1 à 6 comprenant le mélange en milieu aqueux d'au moins une source d'au moins un élément X choisi parmi le silicium et le germanium, d'au moins une source d'au moins un élément T choisi parmi l'aluminium, le fer, le gallium, le titane, le vanadium, le zirconium, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine, le chrome et le manganèse et d'au moins un structurant organique azoté (Q) choisi parmi les dérivés d'alkylquinuclidinium et les précurseurs correspondant auxdits dérivés.
- 30 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce qu'il est réalisé en présence de gèrbes (S) d'au moins un matériau zéolithique de type structural EUO.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8 caractérisé en ce qu'on introduit au moins un sel de métal alcalin ou d'ammonium (P).

5 10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que les germes sont introduits après homogénéisation au moins en partie du mélange aqueux contenant les sources des éléments X et T et ledit structurant organique.

10 11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce que le mélange réactionnel lors de la synthèse a la composition suivante, exprimée sous forme d'oxydes :

XO <sub>2</sub> /T <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol/mol)	10-100
OH <sup>-</sup> /XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,002 à 2,0
Q/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0,002 à 2,0
Q/(M <sup>+</sup> + Q) (mol/mol)	0,1 à 1,0
H <sub>2</sub> O/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	1 à 500
P/XO <sub>2</sub> (mol/mol)	0 à 5
S/XO <sub>2</sub> (g/g)	0 à 0,1

12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11 caractérisé en ce que l'élément X est le silicium et l'élément T est l'aluminium.

15 13. Procédé selon l'une des revendications 7 à 12 caractérisé en ce qu'on réalise une étape finale de calcination.

14. Utilisation de la zéolithe selon l'une des revendications 1 à 6 ou préparée selon le procédé de l'une des revendications 7 à 12 comme solide acide dans une réaction 20 d'hydroisomérisation du n-heptane après calcination de ladite zéolithe.